

AQUEOUS EMULSION ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP11349915
Publication date: 1999-12-21
Inventor: KOTANI KAZUYA
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- international: C09J175/06; C08G18/66; C08G63/88
- european:
Application number: JP19980178177 19980610
Priority number(s): JP19980178177 19980610

Abstract of JP11349915

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous emulsion adhesive composition satisfying required performance such as flexibility, having improved adhesivity to various adherends in contrast with conventional aqueous emulsion polyurethane resin and emitting extremely low odor in hygienic environment. **SOLUTION:** The objective aqueous emulsion adhesive composition contains a polyurethane resin produced by reacting a polyol, a diisocyanate compound and a chain extender as a base polymer. A lactone-based polyester polyol subjected to deodorizing treatment especially comprising water treatment and dehydration treatment and having a water-content of ≤ 0.03 wt.% after the dehydration treatment is used as ≥ 40 wt.% of the polyol component.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-349915

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 9 J 175/06
// C 0 8 G 18/66
63/88

識別記号

F I
C 0 9 J 175/06
C 0 8 G 18/66
63/88

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-178177

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月10日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(72) 発明者 小谷 和也

広島県大竹市玖波 4 - 13 - 5

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョン型接着剤組成物

(57) 【要約】

【目的】柔軟性などの要求性能を満足し、特に水性エマルジョン型ポリウレタン樹脂の欠点とされていた各種基材に対する接着性を改良すると共に、衛生環境上における臭気の極めて少ない水性エマルジョン型接着剤組成物を提供すること。

【解決手段】ポリオール、ジイソシアネート化合物および鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂をベースポリマーとする水性エマルジョン型接着剤組成物であって、ポリオール成分の40重量%以上が脱臭された、特に脱臭が水処理および脱水処理することにより行われ、脱水処理後のポリオール中の水分が0.03重量%以下であるラクトン系ポリエステルポリオールを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール、ジイソシアネート化合物および鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂をベースポリマーとする水性エマルジョン型接着剤組成物であって、ポリオール成分の40重量%以上が脱臭されたラクトン系ポリエステルポリオールであることを特徴とする水性エマルジョン型接着剤組成物。

【請求項2】 脱臭が、水処理および脱水処理により行われたものである請求項1記載の水性エマルジョン型接着剤組成物。

【請求項3】 脱水処理後のラクトン系ポリエステルポリオール中の水分が0.03重量%以下である請求項2記載の水性エマルジョン型接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性エマルジョン型接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、合成皮革、繊維、プラスチックなどの各種基材に対する接着性、柔軟性などに優れ、しかも臭気の少ない水性エマルジョン型接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近時、省資源、無公害、安全衛生などの観点から、従来の有機溶剤系接着剤組成物から水系樹脂に移行しつつある。とりわけ水性エマルジョン型ポリウレタン樹脂は、その優れた柔軟性、弾性などの点から検討が盛んに行なわれており、人工皮革や繊維などの処理用として使用されている。

【0003】しかしながら、有機溶剤系ポリウレタン樹脂接着剤と比較して接着性の点ではいまだ充分満足し得る性能には達していない。また、衛生環境上における接着剤組成物の臭気については、有機溶剤系から水系に移行することにより、ある程度改善は見られるものの、樹脂組成物に起因する接着剤組成物の臭気対策は取られていないのが実状である。特に夏場の気温の高い作業環境下では、水性エマルジョン型接着剤組成物からはもとより、接着剤を施した基材からの接着剤成分の臭気による作業環境は満足できるものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の水性エマルジョン型ポリウレタン樹脂の欠点を解消せんとするものである。すなわち、柔軟性などの要求性能を満足するのは勿論のこと、特に水性エマルジョン型ポリウレタン樹脂の欠点とされていた各種基材に対する接着性を改良すると共に、衛生環境上における臭気の極めて少ない水性エマルジョン型接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく、水性エマルジョン型ポリウレタン樹脂組成物に特定のポリエステルポリオール、すなわち脱臭

されたラクトン系ポリエステルポリオールを使用することにより、前記諸問題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明はポリオール、ジイソシアネート化合物および鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂をベースポリマーとする水性エマルジョン型接着剤組成物であって、ポリオール成分の40重量%以上が脱臭されたラクトン系ポリエステルポリオールを使用することを特徴とする水性エマルジョン型接着剤組成物に関する。また、本発明は、脱臭が、水処理および脱水処理により行われたものである前記の水性エマルジョン型接着剤組成物に関する。さらにまた、本発明は、脱水処理後のラクトン系ポリエステルポリオール中の水分が0.03重量%以下である前記の水性エマルジョン型接着剤組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の組成物のベースポリマーはポリウレタン樹脂であり、このポリウレタン樹脂はポリオール、ジイソシアネート化合物、さらには鎖伸長剤を反応させて得られるものである。このポリウレタン樹脂は後述する適当な手段でエマルジョン化して接着剤組成物として使用することができる。以下、本発明に係るポリウレタン樹脂について具体的に説明する。

【0008】本発明の組成物のベースポリマーであるポリウレタン樹脂に用いられるポリオールとしては、分子量400～5000程度のポリオールである。このようなポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ジオールとジカルボン酸との縮合反応で得られる二官能性で末端水酸基のポリエステルジオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコーンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールとしては、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどが例示される。ジオールとジカルボン酸との縮合反応で得られる二官能性で末端水酸基のポリエステルジオールとしては、ポリエチレンアジペート、ポリエチレン・ブチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチレンアジペート、ポリ-3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール及び/または2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールとアジピン酸との縮合物、テレフタル酸単独またはイソフタル酸、アジピン酸を併用した1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート等との縮合反応物などが例示される。ラクトン系ポリエステルポリオールとしては、短鎖のポリオールを開始剤として ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加重合したものが例示され

る。

【0009】短鎖のポリオールとしては、ジオール類、トリオール類、ポリオール類及びこれらの混合物が使用できる。ジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2,4-及び/又は2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,5-ペンタジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールオクタン酸、ジメチロールオクタン酸などが挙げられる。トリオール類としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンが、テトラオール類としてはペンタエリスリトールなどが挙げられる。

【0010】これらのポリオールは、ベースポリマーであるポリウレタン樹脂に用いられるポリオールの40重量%以上、好ましくは50重量%以上は脱臭された上述のラクトン系ポリエステルポリオールを用いなければならない。用いられる脱臭されたラクトン系ポリエステルポリオールが40重量%より少ない場合、得られた水性エマルジョン型接着剤組成物の各種基材に対する接着効果は低減すると共に、その水性エマルジョン型接着剤組成物の臭気低減効果は満足出来るものとはならない。勿論、ベースポリマーであるポリウレタン樹脂に用いられるポリオールとして、全てが脱臭処理されたラクトン系ポリエステルポリオールを用いてもよい。

【0011】本発明に用いられる脱臭されたラクトン系ポリエステルポリオールは、脱臭方法に特に制限はなく、公知の脱臭方法で処理して得られたものを用いることができる。例えば、短鎖のポリオールを開始剤として ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加重合して得られたラクトン系ポリエステルポリオールを予め温度40～105℃に加熱し、常圧にてこのラクトン系ポリエステルポリオール100重量部に対して、水又は水蒸気15～200重量部を添加または吹き込み、このポリエステルポリオールと攪拌等により混合し、臭気物質をできるだけ水に溶解させ、水を分離する。水等をラクトン系ポリエステルポリオールに添加中および/または添加後、系を攪拌状態に置くのが好ましい。水の分離は、自然分離、沈降分離、遠心分離、蒸留、薄膜蒸発、吸着又はこれらを組み合わせて行うことができる。このようにして水分を分離したラクトン系ポリエステルポリオールは、さらに残留水分を0.03重量%以下に留去する段階で、臭気物質を除去することができる。臭気物質は水と共沸蒸

留、水蒸気蒸留、単独蒸留、又はこれらの組み合わせで分離除去することができる。水分の留去は常圧でもよいが、好ましくは減圧下に、より好ましくは1～500mmHgで行われる。水分の留去は常温下でもよいが、好ましくは加熱下に、より好ましくは50～150℃で行われる。

【0012】例えば、短鎖のポリオールを開始剤として ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を開環付加重合したラクトン系ポリエステルポリオールを予め温度85～105℃に加熱し、圧力を20～500mmHgとした後、このラクトン系ポリエステルポリオール100重量部に対し水を例えば45重量部を添加した後、10～50mmHgに減圧し、次いで温度110～115℃に昇温し、この条件下で水を0.03重量部以下に留去し脱臭する方法が好ましい。この場合、水の添加速度は、好ましくは、25～38ml/min・kgポリエステルポリオールである。また、ラクトン系ポリエステルポリオールを常温・常圧下に置きこれに水を添加し、次いで温度を90～100℃に昇温し、その後圧力を20～500mmHgとして水を減圧留去し脱臭することもできる。更には、ラクトン系ポリエステルポリオールを常圧下で温度90～110℃に加熱し、これにラクトン系ポリエステルポリオール100重量部に対し水1～10重量部を添加した後、圧力を20～500mmHgにして水を留去し、前記常圧下での水の添加-加熱-水の減圧留去操作を1～5回繰り返して行い脱臭することもできる。

【0013】これらの水を添加する脱臭方法では、ラクトン系ポリエステルポリオール中の水分を0.03重量%以下に脱水することが好ましい。水の残留が少ない程良いが、0.03重量%を越えて水が残留すると脱臭の程度が不十分となり、また、得られたラクトン系ポリエステルポリオールの品質上も好ましくない。

【0014】本発明のポリウレタン樹脂の他の構成成分であるジイソシアネート化合物は、芳香族、脂肪族および脂環族のジイソシアネート類である。ジイソシアネート類としては、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-

4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネートなどがその代表例として挙げられる。これらのジイソシアネートは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0015】本発明のポリウレタン樹脂の構成成分であるジイソシアネート化合物は、通常用いるポリオールに対し当量比で2.0~1.0、好ましくは、1.5~1.05用いる。ジイソシアネート化合物が上記範囲より少ないと自己乳化型ポリウレタンエマルジョンの製造が困難になり、上記範囲より多いと得られた接着剤の物性が悪くなる。

【0016】また鎖伸長剤としては、たとえば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンなどが挙げられる。更にはピペラジンなどの水溶性脂環族ポリアミンも同様に使用することができる。これらのポリアミンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】本発明に用いられる水性ポリウレタン樹脂の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法で得ることができる。例えば、自己乳化型の水性ポリウレタン樹脂を得る場合には、ポリオール成分の一部にジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールオクタン酸、ジメチロールノナン酸やこれらのジメチロールアルカン酸を開始剤とし ϵ -カプロラク톤を開環付加重合したポリカプロラクトンポリオール(カルボキシル基含有ポリオール)などを用いて、ポリウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入することが好ましい。自己乳化性を付与するために使用するこれらのポリオール成分の使用は、通常はポリウレタン樹脂固形分の酸価が5~60 KOHmg/g、好ましくは10~40 KOHmg/gの範囲になるように使用するのがよい。ポリウレタン樹脂固形分の酸価が5 KOHmg/g未満では樹脂の自己乳化が困難であり、酸価が60 KOHmg/gを越えると得られるポリウレタン樹脂接着剤組成物の耐水性が低下する。

【0018】更に詳しく本発明における自己乳化型水性ウレタン樹脂の製法の一例を述べると、ポリオール成分の少なくとも40重量%以上が脱臭処理されたラクトン系ポリエステルポリオールであるポリオール、上述したカルボキシル基含有ポリオールと、更に必要に応じてその他のポリオールを併用し、ジイソシアネート化合物とを反応させ末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成後、塩基性化合物でこのウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和して水に分散又は溶解し、鎖伸長剤で鎖伸長させ水性ポリウレタン樹脂を製造する方法がある。この方法で得られたウレタンプレポリ

マーは、無溶媒で得ることもできるが、後で水を加えて水中油型に乳化分散する操作を容易にするため、少量のアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの有機溶媒で希釈するかまたは予め少量の有機溶媒の溶液中で反応させてウレタンプレポリマーの粘度を下げるのがより望ましい。この場合、ジイソシアネート化合物とポリオール成分の当量比を通常 $\text{NCO}/\text{OH}=1.1\sim 4/4$ として反応することが好ましい。

【0019】ウレタンプレポリマーを得るための反応に用いられる有機溶媒は通常樹脂を水性化した後除去するが、除去を容易にするために沸点が100℃以下のものが好ましく、それらの例としてアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。使用する溶媒の中ではアセトン、メチルエチルケトンが好ましく、最も好ましいものはアセトンである。

【0020】尚、上記でカルボキシル基の中和に使用する塩基性化合物としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリプロピルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、N-メチルモルホリン、モルホリン、2, 2-ジメチルモノエタノールアミン、N, N-ジメチルモノエタノールアミンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

【0021】その他の水性ポリウレタン樹脂の製法としては、ポリオール成分の少なくとも40重量%以上が脱臭処理されたラクトン系ポリエステルポリオールであるポリオールと、必要に応じてその他のポリオールを併用し、ジイソシアネート化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、次いでこれを適当な低沸点溶媒中で鎖伸長剤と反応させる二段法ならびに高分子ポリオール成分、ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤を適当な溶媒中で一度に反応させる一段法のいずれの方法をも採用しうが、均一なポリマー溶液を得るためには、前記二段法を採用するのが好ましい。これら製造法において、使用される溶剤としては、たとえば通常、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤などの単独またはこれらの混合物が挙げられる。

【0022】本発明に用いられるポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、鎖伸長剤をプレポリマーに対して以下の基準で配合するのがよい。すなわち、プレポリマーがその両末端に有する遊離のイソシアネート基1当量に対して鎖伸長剤中のアミノ基の当量は0.9~1.30当量の範囲内とされる。アミノ基が1.30当量よりも過剰になった場合には、鎖伸長剤が未反応のまま残存し、臭気の点で好ましくない。

【0023】前記で得られたポリウレタン樹脂を水性エ

マルジョン化するには特に制限はなく、各種公知の方法を採用することができる。例えば前記有機溶媒で希釈したポリウレタン樹脂に、各種イオン性の乳化剤および水を添加して強制的に分散させるか、または有機溶媒で希釈することなくポリウレタン樹脂、乳化剤および少量の水の存在下に攪拌して予め油中水型エマルジョンを得た後、更に所定量の水を追加して強攪拌することにより相反転させてエマルジョンを得ることができる。乳化剤としては、たとえばアルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホコハク酸塩、ロジン石鹸などの陰イオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの非イオン性乳化剤、4級アンモニウム塩などの陽イオン性乳化剤などが挙げられ、これらの乳化剤は単独または組み合わせて用いられる。乳化剤の使用量は耐水性、分散安定性、粒子径などを考慮して決定され、通常ポリウレタン樹脂固形分100重量部に対して1~30重量部、好ましくは3~12重量部とされる。なお、本発明において使用する水は、脱臭工程においても水性エマルジョン化工程においても、イオン交換樹脂処理等で処理された脱塩水を使用することが好ましい。

【0024】前記ポリエーテルポリオール系ウレタン樹脂において、ポリオキシエチレングリコールなどの水溶性成分を樹脂構成成分として使用した場合には、自己乳化性が付与されるためエマルジョン化に際しては必ずしも乳化剤を使用する必要はない。

【0025】上記のようにして得られる本発明に用いられるポリウレタン樹脂の分子量は、通常、20,000~90,000の範囲内とするのが好適である。分子量が20,000に満たない場合には得られる接着剤の凝集力および耐熱性が劣り、一方90,000を越える場合にはポリウレタン樹脂溶液の粘度が高くなり取扱作業性が低下するほか、エマルジョンの安定性が悪くなるため好ましくない。ポリウレタン樹脂エマルジョンの固形分濃度はとくに制限はされず、接着時の作業性などを考慮して適宜決定され、通常は5~50重量%とされ、また粘度は数十~数千cP(25℃)とするのが実用上好適である。

【0026】

【実施例】以下、製造例、実施例および比較例を挙げて本発明の水性エマルジョン型接着剤組成物を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、各例中、部および%は特記しない限りすべて重量基準である。

【0027】製造例1

攪拌機、温度計及び冷却管を具備した反応器に、ダイセル化学工業(株)製の水酸基価56.9KOHmg/gのポリカプロラクトンジオールを仕込み、攪拌下に90℃に昇温した後300mmHgに減圧した。これにポリ

カプロラクトンジオールの仕込み量100重量部に対して45重量部の水を25ml/min・kgポリカプロラクトンジオールの速度で攪拌下添加した。水の添加を終了した後に減圧度を上げ、20mmHgとした。続いて110℃まで昇温し、水分が0.03%以下となるまで脱水して、脱臭ポリカプロラクトンジオール1を得た。

【0028】製造例2

攪拌機、温度計及び冷却管を具備した反応器に、ダイセル化学工業(株)製の水酸基価115.0KOHmg/gのポリカプロラクトンジオールを仕込み、攪拌下に90℃に昇温した後300mmHgに減圧した。これにポリカプロラクトンジオールの仕込み量100重量部に対して45重量部の水を25ml/min・kgポリカプロラクトンジオールの速度で攪拌下添加した。水の添加を終了した後に減圧度を上げ、20mmHgとした。つづいて110℃まで昇温し、水分が0.03%以下となるまで脱水して、脱臭ポリカプロラクトンジオール2を得た。

【0029】実施例1

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッロフラスコにイソホロンジイソシアネート96.6g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら、60℃に加温融解した脱臭ポリカプロラクトンジオール1を237.4g、1,4-ブタンジオール5.4g及びジメチロールプロピオン酸20.6gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら、予めトリエチルアミン6.2gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン3.2gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性エマルジョン型接着剤組成物1を得た。

【0030】実施例2

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッロフラスコにイソホロンジイソシアネート132.1g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら、60℃に加温融解した脱臭ポリカプロラクトンジオール2を198.2g、1,4-ブタンジオール9.2g及びジメチロールプロピオン酸20.6gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら、予めトリエチルアミン6.2gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン4.4gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性

エマルジョン型接着剤組成物2を得た。

【0031】実施例3

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッ口フラスコにイソホロンジイソシアネート131.1g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら、60℃に加温融解した脱臭ポリカプロラクトンジオール2を99.1g、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸からなる水酸基価112KOHmg/gのポリエステルジオール101.8g、1,4-ブタンジオール9.1g及びジメチロールプロピオン酸20.5gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら、予めトリエチルアミン6.2gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン4.3gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性エマルジョン型接着剤組成物3を得た。

【0032】比較例1

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッ口フラスコにイソホロンジイソシアネート132.1g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら60℃に加温融解した脱臭処理されていない通常のダイセル化学工業(株)製の水酸基価115.0KOHmg/gのポリカプロラクトンジオールを198.2g、1,4-ブタンジオール9.2g及びジメチロールプロピオン酸20.6gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら予めトリエチルアミン6.2gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン4.4gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性エマルジョン型接着剤組成物を得た。この水性エマルジョン型接着剤組成物を比較組成物1とする。

【0033】比較例2

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッ口フラスコにイソホロンジイソシアネート131.1g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら60℃に加温融解した脱臭処理されていない通常のダイセル化学工業(株)製の水酸基価115.0KOHmg/gのポリカプロラクトンジオールを99.1g、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸からなる水酸基価112KOHmg/gのポリエステルジオール101.8g、1,4-ブタンジオール9.1g及びジメチロールプロピオン酸20.5gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端

ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら予めトリエチルアミン6.2gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン4.3gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性エマルジョン型接着剤組成物を得た。この水性エマルジョン型接着剤組成物を比較組成物2とする。

【0034】比較例3

窒素導入管、温度計、コンデンサー及び攪拌装置のついた4ッ口フラスコにイソホロンジイソシアネート130.2g、アセトン40gを仕込み、次いで、窒素気流下で攪拌しながら60℃に加温融解した1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸からなる水酸基価112KOHmg/gのポリエステルジオール200.5g、1,4-ブタンジオール9.0g及びジメチロールプロピオン酸20.3gを添加し、温度60℃で4時間攪拌しながら反応させ、NCO基末端ウレタンプレポリマーの均一な溶液を得た。このNCO基末端ウレタンプレポリマー159.1gを、ホモミキサーで攪拌しながら予めトリエチルアミン6.1gが添加された脱塩水230gに添加し、更にヘキサメチレンジアミン4.3gを脱塩水20gに溶解させた水溶液を添加した。次いで、減圧下60℃で3時間アセトンを溜去し、固形分35%の乳白色の水性エマルジョン型接着剤組成物を得た。この水性エマルジョン型接着剤組成物を比較組成物3とする。

【0035】以上の実施例1～3及び比較例1～3の組成物を以下の述べる方法により評価し、その結果を表1に示す。

【0036】密着性テスト

本発明の実施例及び比較例の水性エマルジョン型接着剤組成物を、コロナ処理2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡エステル(株)製;商品番号:E5100,厚さ:50μm)、コロナ処理2軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡バイレン(株)製;商品番号:P2161,厚さ:50μm)、アクリル板(日東樹脂工業(株)製;商品番号:CRAREX S)、アルミ板(日本テストパネル工業(株)製;商品番号:A5052P(仕様:リュウサンアルマイト))、及びベニヤ合板(一般市販品)にバーコーターNo.5を使用して塗布し、一昼夜常温乾燥後、セロテープ剥離テストを行った。乾燥後の塗布厚を3～5μmの範囲になるように塗布条件を設定し、セロテープ剥離テスト後の塗膜の残存部分の面積比率から、5(100%残存)、4(90%以上残存)、3(70%以上残存)、2(50%以上残存)、1(50%未満残存)の5段階の判定を下した。

【0037】臭気性テスト

本発明の実施例及び比較例の水性エマルジョン型接着剤

組成物の臭気の度合を評価した。5人の試験者（A、B、C、D、E）のそれぞれに臭気度合の順に試料を並べてもらい、度合の大きいものほど低い点数として1～6の点数をつけ、その平均点で臭気度合を評価した。なお、水性エマルジョン型接着剤組成物の臭気度合は、室

温下で試料を開栓直後に臭いを嗅ぐことにより評価した。

【0038】

【表1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	組成物 1	組成物 2	組成物 3	比較組成物 1	比較組成物 2	比較組成物 3
密着性テスト						
PET	5	5	4	5	4	2
OPP	5	5	4	5	4	1
アクリル板	4	4	3	4	3	1
アルミ板	5	5	5	5	5	5
ベニヤ合板	5	5	5	5	5	5
臭気性テスト						
試験者A	6	5	4	3	2	1
試験者B	6	5	4	3	2	1
試験者C	6	5	4	3	1	2
試験者D	5	6	4	3	2	1
試験者E	6	5	4	3	2	1
平均点	5.8	5.2	4.0	3.0	1.8	1.2

【0039】実施例、比較例から明らかなように、本発明の水性エマルジョン型接着剤組成物は、表面の極性の著しく異なる各種基材に対する接着性に優れると共に、衛生環境上における臭気の極めて少ない水性エマルジョン型接着剤組成物であることが分かる。

【0040】

【発明の効果】本発明の水性エマルジョン型接着剤組成物は、各種プラスチック、金属、木材等の表面の極性の著しく異なる各種基材に対する接着性に優れると共に、衛生環境上における臭気の極めて少ない水性エマルジョン型接着剤組成物であり、産業上極めて有用である。